

Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Siliconen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit
5 Phosphonsäureester modifizierten siliciumorganischen
Verbindungen durch Reaktion von Phosphonsäureestergruppen
enthaltenen Silanen mit reaktiven Siliciumverbindungen.

Mit Phosphonsäureester modifizierte Silicone sind von großem
10 wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen.
Beispielsweise können sie als Gleitmittel auf Metallen und
Textilien, flammhemmende Zusätze, Haftvermittler, Zusätze für
Kosmetika oder Waschmittel, Entschäumer, Trennmittel,
Dämpfungsflüssigkeiten, Flüssigkeiten für Hitzeübertragungen,
15 antistatische Mittel oder für Polituren und Beschichtungen
eingesetzt werden.

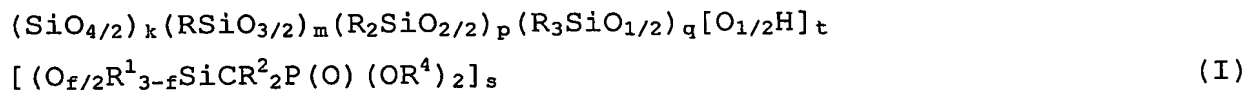
Mit Phosphor modifizierte Siloxane werden im Allgemeinen durch
Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlorpropyl-modifizierten
20 Siloxanen dargestellt, wie beispielsweise in Gallagher et al.,
J. Polym. Sci. Part A, Vol. 41, 48-59 (2003), beschrieben.
Unglücklicherweise werden bei dieser Reaktion lange
Reaktionszeiten und hohe Temperaturen benötigt, was zu
Umlagerungen im Produkt und damit zu Ausbeuteverlusten sowie
25 ungewünschten Nebenprodukten führt.

Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlormethyl-
modifizierten Siloxanen wie in der Patentschrift US 2,768,193
oder von Gallagher et al. beschrieben, geht deutlich schneller,
30 hat jedoch den Nachteil, dass die so hergestellten Siloxane
wegen ihres hohen Siedepunktes nur schwer destillativ gereinigt
werden können. Jedoch verläuft auch diese Umsetzung langsam, da
die Konzentration der reaktiven Gruppen durch Verdünnung mit

unreaktiven Dimethylsiloxy-Einheiten stark reduziert ist, wodurch Reaktionszeiten im Bereich von mehreren Stunden resultieren.

- 5 Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war es nun, ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen zur Verfügung zu stellen, mit dem ausgehend von kommerziell zugänglichen Chemikalien die mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxane möglichst
 10 einfach, mit kurzen Reaktionszeiten und in hohen Ausbeuten herstellbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der
 15 allgemeinen Formel (I):



20 worin

- R** ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen
 25 C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere,
 30 einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,
R¹ ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls

mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH
oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen C₁-C₂₀-
Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest
in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht
benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -
COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein
können und in denen eine oder mehrere, einander nicht
benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder
-P= ersetzt sein können,

R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,

R⁴ einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-
C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest oder
substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1
bis 4000 C-Atomen,

R⁵ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,

k eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

m eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

p eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

q eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

f eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3,

s eine ganze Zahl von mindestens 1 und

t eine ganze Zahl von mindestens 0 bedeuten,

wobei

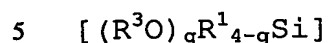
k + m + p + q eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

funktionelle Silanen der Formel (III)



alleine oder zusammen mit Silanen allgemeinen Formel IV



mit Wasser zur Reaktion gebracht werden,

wobei

10

R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest und

g eine ganze Zahl von 1, 2, 3 oder 4 bedeuten und

15 R , R^1 , R^2 , R^4 , k , m , p , q , f und s die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Die mit Phosphonsäureester modifizierte Organosiloxane der allgemeinen Formel I weisen eine Phosphonsäureesterfunktion
20 auf, die über ein C-Atom durch eine Si-C-P-Bindung an ein Siliciumatom der Siliconverbindung gebunden sind.

Die Reste R können gleich oder verschieden, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt,
25 aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R weist vorzugsweise 1 bis 12 Atome, insbesondere 1 bis 6 Atome, vorzugsweise nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome auf. Vorzugsweise ist R ein geradkettiger oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkylrest. Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl,
30 Phenyl, Vinyl und Trifluorpropyl.

Die Reste R^1 können gleich oder verschieden, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt,

aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^1 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{10} -Alkylrest oder Phenylrest, insbesondere verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_3 -Alkylrest, der substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R^1 ein Methylrest oder
5 Ethylrest.

Die Reste R^2 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt
10 sein. R^2 ist vorzugsweise ein C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoff. Besonders bevorzugt ist R^2 Wasserstoff.

Die Reste R^3 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt
15 sein. R^3 ist vorzugsweise ein C_1 - C_5 -Alkylrest, insbesondere C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoff. Besonders bevorzugt ist R^3 ein Methyl- oder Ethylrest.

20 Die Reste R^4 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^4 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{12} -Alkyl- oder Arylrest. Besonders bevorzugt ist R^4 ein Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Phenyl-
25 oder Cyclohexylrest. R^4 kann gegebenenfalls noch Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoff oder Stickstoff oder andere funktionelle Gruppen enthalten.

Die Reste R^5 sind vorzugsweise Wasserstoff oder ein
30 substituiertem C_1 - C_5 -Alkylrest.

Vorzugsweise bedeutet p Werte von 3 bis 1000, insbesondere 5 bis 500 auf.

Vorzugsweise bedeuten **k** und **m** jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von mindestens 0 bis 1000, insbesondere 0.

5 Vorzugsweise bedeutet **q** eine ganze Zahl von mindestens 1.

Vorzugsweise bedeutet **k + m** den Wert 0, d.h. es handelt sich um lineare Organosiloxane. Vorzugsweise bedeutet **q** dabei 1 oder 2.

10 Vorzugsweise bedeutet **s** Werte von 1 bis 50, insbesondere 2 bis 10.

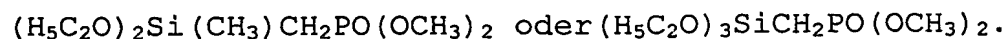
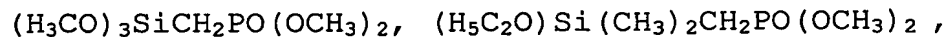
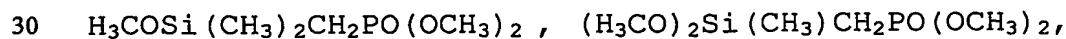
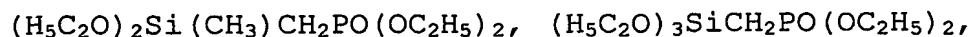
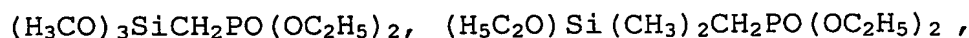
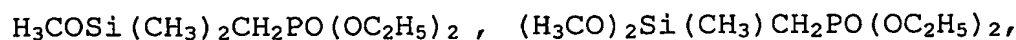
Vorzugsweise bedeutet **t** Werte von 0 bis 10, insbesondere 0, 1 oder 2.

15

Vorzugsweise bedeutet **k + m + p + q** eine ganze Zahl von mindestens 2, insbesondere mindestens 3.

20 Die eingesetzten Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) können einfach und in hohen Ausbeuten durch Umsetzung der entsprechenden Chloralkyl(alkoxy)silane mit Trialkylphosphiten hergestellt werden, wie es beispielsweise in der Patentschrift US 2,7681,93 beschrieben wird.

25 Beispielsweise können Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend



Die Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) reagieren entweder allein oder zusammen mit Silanen der allgemeinen Formel (IV) mit Wasser zu Si-OH-funktionellen Verbindungen, welche anschließend miteinander beispielsweise zu

5 Organosiloxanen oder Organosiloxanharzen kondensieren. Dabei kann auf die Verwendung spezieller Katalysatoren verzichtet werden. Die Reaktion verläuft jedoch auch unter Verwendung von Katalysatoren die nach dem Stand der Technik zur Beschleunigung der Reaktion von Alkoxysilanen beispielsweise in RTV-1 Massen
10 verwendet werden. Es können jedoch nach Bedarf andere Katalysatoren wie beispielsweise Phosphorsäuren verwendet werden oder der pH-Wert verändert werden.

Bei dieser Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktion werden je nach
15 Bedingungen cyclische, lineare, verzweigte oder vernetzte Produkte erhalten, die je nach Gehalt an Phosphonsäuregruppen Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigen. Einige dieser Verbindungen sind sogar wasserlöslich.

20 Bevorzugt wird das Verfahren bei 0 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 10 bis 80 C durchgeführt.

Das Verfahren kann dabei sowohl unter Einbeziehung von Lösungsmitteln durchgeführt werden, oder aber auch ohne die
25 Verwendung von Lösungsmitteln in geeigneten Reaktoren. Dabei wird gegebenenfalls unter Vakuum oder unter Überdruck oder bei Normaldruck (0,1 MPa) gearbeitet. Der entstandene Alkohol kann dann unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

30

Bei der Verwendung von Lösungsmitteln sind inerte, insbesondere aprotische Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Heptan oder Decan und aromatische

Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol oder Xylol bevorzugt. Ebenfalls können Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, *tert.*-Butylmethylether (MTBE) oder Ketone wie Aceton oder 2-Butanon (MEK) verwendet werden. Die Menge und Art
5 des Lösungsmittels sollte ausreichen, um eine ausreichende Homogenisierung der Reaktionsmischung zu gewährleisten. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120°C bei 0,1 MPa sind bevorzugt.

10 Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht
15 bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele erläutert.

20

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach
25 Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden 46,4 g Chlormethyldimethoxymethylsilan (0,3 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum
30 wurde bei einer Temperatur von 133°C und einem Vakuum von 12 mbar 58,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxymethylsilan (0,23 mol, GC 98%, Ausbeute: 76% d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 124,5 g (0,75 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach 5 Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 69,3g Chlormethyldimethylmethoxysilan (0,5 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. 10 Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von $118 - 122^\circ\text{C}$ und einem Vakuum von 11 mbar 100,4 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (0,42 mol, GC 98,2%, Ausbeute: 83,6% d. Th.) abdestilliert.

15

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 112,2 g (0,675 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach 20 Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 76,8 g Chlormethyltrimethoxysilan (0,45 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum 25 wurde bei einer Temperatur von $135 - 138^\circ\text{C}$ und einem Vakuum von 12 mbar 105,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (0,39 mol, GC 97,4%, Ausbeute: 86,2% d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß):

30 In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von

1,5 Stunden 85,1 g Chlormethyltriethoxysilan (0,4 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1,5 Stunden auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 146°C und einem Vakuum von 11 - 13 mbar 95,8 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-triethoxysilan (0,31 mol, GC 98%, Ausbeute: 77,4% d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 5 (Hydrolyse von Dialkoxysilan):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 58,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxymethylsilan (0,23 mol, GC 98) aus Beispiel 1 vorgelegt. Nach Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 18 g Wasser (1,0 mol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 60°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols und des überschüssigen Wassers im Vakuum erhielt man 38 g Poly-((diethoxy-phosphorigester-methyl)-methylsiloxan) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1.200 g/mol, wobei gemäß ¹H-NMR hauptsächlich cyclische Verbindungen vorlagen.

Beispiel 6:

In einem 250 ml Kolben wurden 13,5 g (50 mmol) Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Trimethoxysilan und 6 g Dimethyldimethoxysilan in 150 ml einer Wasser/Aceton-Lösung (50/50) gelöst. Anschließend wurde 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend das Lösungsmittelgemisch am Rotavapor entfernt. Man erhielt 14.1 g eines homogenen weißen Pulvers, welches sich per GPC und NMR als homogenes Siliconharz ohne linearen Siloxananteile mit einem Molekulargewicht von ca. 3400 g/mol identifizieren ließ.

Beispiel 7:

In einem 100 ml Kolben wurden 12 g Dimethoxydimethylsilan (100 mmol) und 25,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxymethylsilan (100 mmol) mit 14,5 g Wasser und 3 Gew.-% 37%iger HCl bei 80°C und 100 mbar 2 Stunden unter Rühren hydrolysiert. Anschließend wurde das überschüssige Wasser und der gebildete Alkohol im Vakuum entfernt. Laut NMR erhielt man 26,3 g eines Copolymers mit Dimethylsiloxan und Methyl/Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-dimethoxymethylsiloxan-Gruppen. Laut GPC bestand dieses Polymer zu ca. 44% aus einem cyclischen Anteil mit einem durchschnittlichen Molgewicht von ca. 650 g/mol und einem linearen Anteil von ca. 56% und einem durchschnittlichen Molgewicht von ca. 6200 g/mol. Dies entspricht bei der gegebenen Stöchiometrie einem Polymerisationsgrad von 4 für den cyclischen Anteil und einem Polymerisationsgrad von ca. 18 für die lineare Komponente.

Beispiel 8:

In einem 100 ml Kolben wurden 6 g Dimethoxydimethylsilan (50 mmol) und 24,0 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (100 mmol) mit 12 g Wasser und 3 Gew.-% 37%iger HCl bei 80°C und 100 mbar 2 Stunden unter Rühren hydrolysiert. Anschließend wurde das überschüssige Wasser und der gebildete Alkohol im Vakuum entfernt. Laut NMR erhielt man 24,1 g eines Copolymers mit Dimethylsiloxan-Kettengliedern und Dimethyl/Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-dimethoxymethylsiloxan-Endgruppen. Laut GPC hatte dieses Polymer ein durchschnittliches Molgewicht von 480 g/mol. Dies entspricht bei der gegebenen Stöchiometrie dem erwarteten Trimer A-B-A.

Beispiel 9:

In einem 100 ml Kolben wurden 30 g Dimethoxydimethylsilan (250 mmol) und 24,0 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (100 mmol) mit 40 g Wasser und 3 Gew.-% 37%iger HCl bei 80°C und 100 mbar 3 Stunden unter Rühren
5 hydrolysiert. Anschließend wurde das überschüssige Wasser und der gebildete Alkohol im Vakuum entfernt. Laut NMR erhielt man 35,3 g eines Copolymers mit Dimethylsiloxan-Kettengliedern und Dimethyl/Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-dimethoxymethylsiloxan-Endgruppen. Laut GPC hatte dieses
10 Polymer ein durchschnittliches Molgewicht von 810 g/mol.

Beispiel 10 (Verwendung als Anti-Statik-Additiv):

50 g eines kommerziellen feuchtigkeitsvernetzenden Silicondichstoffes der Fa. Wacker (Wacker Elastosil®) wurden in
15 einem Mischer mit 5 g eines Copolymeren nach Beispiel 7 unter Feuchtigkeitsausschluss vermischt. Die Masse wurde zu einer Platte von 3 mm Dicke ausgestrichen und über 3 Tage vernetzt. Der so erhaltene Probekörper und ein Probekörper ohne Additiv wurde bei Raumtemperatur über 4 Wochen an offener Raumluft
20 gelagert. Dabei wurde die Ablagerung von Staubpartikel auf der Oberfläche nach verschiedenen Zeitabständen optisch beurteilt (++ = staubfrei, + = erkennbare Staubanhaftung, 0 = deutliche Staubanhaftung). Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

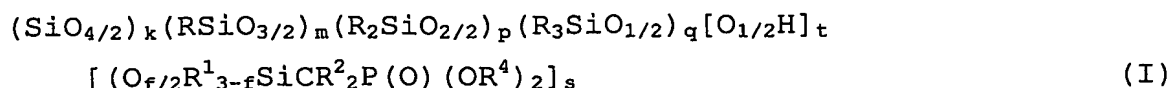
25 Tabelle 1

	RTV-1 mit Siliconadditiv	RTV-1 ohne Siliconadditiv
1 Woche	++	++
2 Wochen	++	+
4 Wochen	++	0

Es zeigte sich, dass das Additiv nach Beispiel 7 eine deutlich verringerte Verschmutzungsneigung im Vergleich zum nicht modifizierten Kautschuk hat.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel (I):



worin

- R** ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,
- R¹** ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,
- R²** Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,

R^4 einen gegebenenfalls mit $-CN$ oder Halogen substituierten C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest,

R^5 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit $-CN$ oder Halogen substituierten C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest oder substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen,

k eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

m eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

p eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

q eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,

f eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3,

s eine ganze Zahl von mindestens 1 und

t eine ganze Zahl von mindestens 0 bedeuten,

wobei

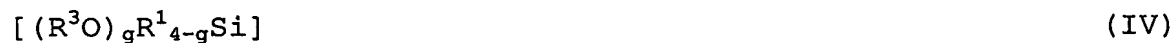
$k + m + p + q$ eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

funktionelle Silanen der Formel (III):



alleine oder zusammen mit Silanen allgemeinen Formel (IV):



mit Wasser zur Reaktion gebracht werden,

wobei

R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest und g eine ganze Zahl von 1, 2, 3 oder 4 bedeuten und

5 R , R^1 , R^2 , R^4 , k , m , p , q , f und s die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) mit Wasser zu Si-OH-funktionellen Verbindungen reagieren, die weiterhin miteinander zu cyclischen, linearen, verzweigten oder vernetzten Organopolysiloxanen oder Organopolysiloxanharzen kondensieren.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) mit Silanen der allgemeinen Formel (IV) und Wasser zu Si-OH-funktionellen Verbindungen reagieren, die weiterhin miteinander zu cyclischen, linearen, verzweigten oder vernetzten Organopolysiloxanen oder Organopolysiloxanharzen kondensieren.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird.
- 20 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei 10 bis 80°C durchgeführt wird.
- 25 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe enthaltend aliphatische Kohlenwasserstoffe, Heptan, Decan, aromatische Kohlenwasserstoffe, Toluol,
- 30

Xylol, Ether, Tetrahydrofuran, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Ketone, Aceton und 2-Butanon, verwendet wird.

- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass kein Lösungsmittel zugesetzt wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
10 dadurch gekennzeichnet, dass
R ein Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Trifluorpropylrest,
R¹ ein Methyl- oder Ethylrest,
R² Wasserstoff,
R³ ein Methyl- oder Ethylrest,
15 **R⁴** ein substituierter oder unsubstituierter Methyl-, Butyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest,
R⁵ Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter C₁-C₅-Alkylrest,
k 0,
20 **m** 0,
p eine ganze Zahl 5 bis 500,
q 1 oder 2,
f eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3,
s eine ganze Zahl von 2 bis 10 und
25 **t** eine ganze Zahl von mindestens 0 bedeuten.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe **k + m + p + q** eine
30 ganze Zahl von mindestens 3 bedeutet.
10. Verwendung der mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel (I) erhältlich nach

mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 als Additiv in Elastomeren, Additiv in Siloxan-Elastomeren oder Anti-Statik- Additiv in Siloxan-Elastomeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
EP2004/007173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/395 C07F9/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 843 615 A (LINVILLE ROBERT G) 15 July 1958 (1958-07-15) column 1, line 70 - column 2, line 4; examples 14-16,21	1-10
A	US 2 768 193 A (GILBERT ALFRED R) 23 October 1956 (1956-10-23) cited in the application claims 4,5; example 1	1-10
A	US 2 889 349 A (CORMACK THOMPSON JAMES MCALLAN ET AL) 2 June 1959 (1959-06-02) claims; examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 October 2004

Date of mailing of the international search report

28/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007173

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2843615	A	15-07-1958	NONE	
US 2768193	A	23-10-1956	NONE	
US 2889349	A	02-06-1959	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

EP/EP2004/007173

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G77/395 C07F9/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 843 615 A (LINVILLE ROBERT G) 15. Juli 1958 (1958-07-15) Spalte 1, Zeile 70 - Spalte 2, Zeile 4; Beispiele 14-16,21	1-10
A	US 2 768 193 A (GILBERT ALFRED R) 23. Oktober 1956 (1956-10-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 4,5; Beispiel 1	1-10
A	US 2 889 349 A (CORMACK THOMPSON JAMES MCALLAN ET AL) 2. Juni 1959 (1959-06-02) Ansprüche; Beispiele	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007173

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2843615	A	15-07-1958	KEINE	
US 2768193	A	23-10-1956	KEINE	
US 2889349	A	02-06-1959	KEINE	